

008522265

WPI Acc No: 1991-026349/199104

**Silicone resin for improving surface smoothness of paint compsn. -  
comprises siloxane segment with e.g. polar gp. and urea bond opt. blended  
with e.g. crosslinking agent and colourant**

Patent Assignee: HITACHI MAXELL KK (HITM )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 2296832 | A    | 19901207 | JP 89116580 | A    | 19890510 | 199104 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 89116586 A 19890510; JP 89116580 A 19890510

Abstract (Basic): JP 2296832 A

A silicone resin comprises siloxane segment and a polar gp. and/or a reactive gp. and urethane bond and/or urea bond.

The silicone resin is prepd. by reacting (A) a silicone contg. terminal OH or NH<sub>2</sub> gps., (B) an organic diisocyanate, (C) a chain extending agent contg. a polar gp. or a reactive gp. not reactive gp. of (A') a silicone contg. terminal -OH or -NH<sub>2</sub> gps. (E) polymer polyol or polyamine contg. a polar gp. or a reactive gp. (B') an organic isocyanate and (D') a chain extending agent. (A) or (A') is of formula (I), where X = OH or NH<sub>2</sub>, R = an alkyl, etc. and n = an integer. (B) or (B') is e.g. toluenelene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, etc.. (C) is e.g. 2,2-dimethylol propionate, Na bis(4-hydroxybutyl)-5-sulphoisophthalate, Na glycerophosphate or N-methyldiethanolamine. (D) is e.g., ethylene glycol, 1,3-propane diol, 1,4-butane diol, neopentyl glycol, ethylenea diamine, tolylene diamine, etc.. (D') is (C) or (D). (B') is (C), (D) or (D'), polyester diol of polyamide diamine prepd. by polycondensation reacting (C), (D) or (D') and adipic, phthalic or sebacic acid, polylactone diol prepd. by polymerising a diol and epsilon caprolactam, polyether diol (e.g. polyethylene glycol, polybutylene glycol) or silicone diol or silicone diamine prepd. by condensation of silicone (A) with Na 5-sulphoisophthalate or methyliminodiacetic acid. The silicone resin is blended opt. with adhesives (e.g. stabiliser, etc.). other resin, a cross-linking agent, colourant, metallic powder, fibre, etc.

USE/ADVANTAGE - The resin is used as an additive for a coating or paint compsn. for improving the surface smoothness and water-repellency and improving the durability. (4pp Dwg.No.0/0)

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-296832

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>C 08 G 77/458  
77/452

識別記号

NUK

庁内整理番号

6609-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)12月7日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 シリコーン樹脂

⑯ 特 願 平1-116586

⑰ 出 願 平1(1989)5月10日

⑱ 発 明 者 河 野 研 二 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内

⑲ 発 明 者 東 宏 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内

⑳ 発 明 者 石 田 雅 宏 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内

㉑ 発 明 者 宮 田 一 司 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内

㉒ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリコーン樹脂

## 2. 特許請求の範囲

(1) シロキサンセグメントを主成分とし、活性基および／または反応性基、ウレタンまたは／およびウレア結合を併せ持つことを特徴とするシリコーン樹脂。

(2) シロキサンセグメントが両末端に水酸基および／またはアミノ基を有するポリジメチルシロキサンに基くセグメントであることを特徴とする請求項(1)記載のシリコーン樹脂。

(3) 活性基および／または反応性基がカルボン酸、スルホン酸、リン酸、3級アミン、水酸基およびそれらの塩あるいはエポキシ基のうちの1種以上であることを特徴とする請求項(1)記載のシリコーン樹脂。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はシリコーン樹脂に係わり、さらに詳しく

くはガラス転移温度が高く、他の高分子物質との接着性に優れたシリコーン樹脂に関する。

(従来の技術)

シリコーン化合物は潤滑性、撥水性に優れるため、コーティング剤とか樹脂成型物等への添加剤として広く用いられている。しかしながらガラス転移温度は低く常温で一般に液状のため、被覆強度はないに等しく、また樹脂成形物等から散逸しやすい。この点を改良するため活性基や反応基を導入したシリコーン化合物も市販されているが、表面に固着するシリコーン層は薄く、この場合でも被覆強度は左程強くない。

従って、従来のシリコーン化合物では、長期使用とか特に磨動等機械的な力を受ける使用に対して、潤滑性、撥水性等の性能の持続性が十分に得られなかった。

(発明が解決しようとする課題点)

この発明は、上記従来製品が持っていた被覆強度が小さく、固着性が悪いという欠点を解決し、もって潤滑性、撥水性の持続性に優れたシリコーン

ン化合物を提供することを目的とする。

〔問題を解決するための手段〕

上記問題を解決するため鋭意検討を続けた結果、塗膜強度を付与するためシリコン化合物にポリウレタンウレア結合を導入することが効果的であることを見出し、本発明をなすに至った。

一般のシリコン化合物はガラス転移温度が低いので、ガラス転移温度の高いウレタンウレア結合を含むハードセグメントを導入し、なおかつ、この結合を介してシリコン化合物を高分子化することが非常に効果的であることがわかった。

しかしウレタンウレア結合を導入しただけでは、塗膜自身の機械的強度は高められるが、下地との接着性は十分でなく、このため塗膜の剥離等を生じて初期特性を長期にわたって持続することは困難である。そこでさらに極性基／反応性基をウレタンウレア結合を導入したシリコン化合物に導入すると、下地との接着性が向上し、潤滑性、親水性の持続性に優れたシリコン樹脂を得ることができる。

いることが可能な合成法を例示すると、

(1) (a)両末端に水酸基またはアミノ基を有するシリコン

(b)有機ジイソシアネート

(c)極性基または反応性基を有する鎖延長剤

(d)極性基または反応性基を有しない鎖延長剤を反応させて製造する。(c)と(d)の比率は必要に応じて調節し、(d)は用いなくても構わない。

あるいは

(2) (a)両末端に水酸基またはアミノ基を有するシリコン

(b)極性基または反応性基を有する高分子量ポリオールまたはポリアミン

(c)有機ジイソシアネート

(d)鎖延長剤

を反応させて製造する。(b)はシリコン化合物でもポリエステルやポリエーテルのような他のポリオールまたはポリアミンでも構わない。

(1)および(2)の(a)における両末端水酸基またはアミノ基のシリコンは市販の物をいれれば良い。例

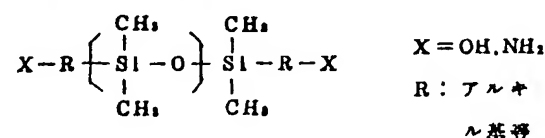
本発明のシリコン樹脂中のシリコンセグメント含有量は30重量%以上であることが好ましい、それ以下になるとシリコン化合物特性である潤滑性、親水性を十分に発現することは難しい。

ウレタンウレア結合の導入量およびウレタン結合とウレア結合の比率は、上記シリコンセグメント含有量を満たす範囲で目的に応じて任意に選ぶことができる。例えばウレタンウレア結合量が増すほど、あるいはウレア結合の比率が増すほど得られた樹脂は、強じん性を増す。ただし溶剤に対する溶解性は低下する。

接着性を増大させるために導入する極性基／反応性基としては、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、3級アミン、水酸基およびそれらの塩あるいはエポキシ基等を用いることができ、その導入量は0.005～5mmol/gが好ましい。それ以下になると接着性の改善はほとんど認められず、それ以上となると潤滑性、親水性の低下が認められた。

本発明のシリコン樹脂の合成法は特に限定されず、いかなる方法を用いてもよい。工業的に用

えば次のような構造のものがある。



(1)の(b)および(2)の(c)における有機ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等がある。

(1)の(c)における極性基または反応性基を有する鎖延長剤としては、2,2-ジメチロールプロピオン酸、ビス(4-ヒドロキシブチル)-5-スルホイソフタル酸ナトリウム、β-グリセロリン酸ナトリウム、N-メチルジエタノールアミン等がある。これ等は(2)の(d)にも用いることができる。

(1)および(2)の(d)における鎖延長剤としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール、エチレンジアミン、トリレンジアミン等のジアミンあるいは水等がある。

(2)の(b)のポリオールまたはポリアミンとしては、上記の①(1)の(c)に示したジオールまたはジアミン、②(1)および②の(d)に示したジオールまたはジアミンおよび③アジピン酸、フタル酸、セバシン酸等のジカルボン酸の①②③3種の重組合によって得られるポリエステルジオールまたはポリアミドジアミン、(①と②の比率を変えて官能基を調節する)上記(1)の(c)に示したジオールを中心に重合したポリ(ε-カプロラクトン)等のポリラクトンジオール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルジオール等がある。また、(1)および(2)の(a)に示したシリコンと、5-スホイソフタル酸ナトリウム、メチルイミノ二酢酸等との重合によって得られるシリコンジオールまたはジアミンも用いることができる。

上記成分の他に必要に応じて他の成分を加えても良い。すなわち別のポリオール、鎖延長剤等を加えて物性を調節すること等が可能である。

あるいは樹脂合成後樹脂中の反応性基に他の物質を反応させてもよい。例えば直接には導入しに

くい活性基や反応性基、架橋性二重結合色素、各種安定剤等の導入が可能である。

本発明のシリコン樹脂は単独でも混合物でも使用できる。例えば安定剤の添加剤、他の樹脂、架橋剤、色材、金属粉、繊維等を必要に応じて混用することができる。ただしシリコン樹脂は0.1重量%以上含ませることが必要で0.1重量%以下ではシリコン樹脂の効果は著しく小さくなる。本発明のシリコン樹脂は、優れた潤滑性、換水性の持続性を有するため、各種コーティングに用いることができる。例えばゴム、プラスチック、ウレタンフォームなどの成形品、木工品、金属製品、皮革製品、各種建材等のコーティングに応用できる。特に磨動等機械的な力を受ける部分に効果的である。また色材、金属粉等を添加すれば塗料としての応用も可能で、層性塗料、電磁波吸収塗料、磁性塗料等に用いることができる。

#### (実施例)

以下本発明の実施例について説明する。

#### 実施例1

両末端水酸基ポリジメチルシロキサン(チフソ社製、サイラブレンFM4411  $\overline{M}_n=9.1 \times 10^3$ )

|                        |       |
|------------------------|-------|
| 91部                    |       |
| 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート |       |
| 50部                    |       |
| 2, 2'-ジメチロールプロピオン酸     | 4.8部  |
| 1, 4-ブタンジオール           | 5.8部  |
| オクテル酸スズ                | 0.05部 |
| テトラヒドロフラン              | 200部  |

上記組成物を80℃で撹拌し、十分に分子量が上がるまで反応させる。反応後テトラヒドロフランで30重量%に希釈し、シリコン樹脂溶液を得た。得られた樹脂の数平均分子量はGPC測定によるポリスチレン換算で $3.8 \times 10^4$ であった。

この樹脂組成物を20μmポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚み20μmに塗布、乾燥してフィルムを得た。

#### 実施例2

実施例1の両末端水酸基ポリジメチルシロキサンに代えて両末端アミノ基ポリジメチルシロキサ

ン(チフソ社製、サイラブレンFM3311,  $\overline{M}_n=9.4 \times 10^3$ )を94部用いた以外は、実施例1と同様にしてシリコン樹脂を合成した。この組成物を用いて実施例1と同様にしてフィルムを作製した。

#### 実施例3

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| 実施例2で得たシリコン樹脂               | 100部 |
| エポキシ系架橋剤(三菱瓦斯化学社製、TETRAD-X) | 1.3部 |

上記組成物をよく混合した後、20μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚み20μmに塗布、乾燥してフィルムを得た。

#### 実施例4

|                                     |      |
|-------------------------------------|------|
| 実施例2で得たシリコン樹脂                       | 100部 |
| γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粒子 | 120部 |
| テトラヒドロフラン                           | 150部 |

上記組成物をボールミルで96時間分散処理し、この分散液を20μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚み60μmに塗布、乾燥してフィルムを得た。

## 比較例1

実施例1のシリコーン樹脂の代わりにシリコーンオイルKF-54(信越化学社製)をポリエチレンテフタレートフィルム上に塗布、乾燥してフィルムを得た。

## 比較例2

実施例1の2, 2-ジメチロールプロピオン酸の使用をやめ、1, 4-ブタンジオールの使用量を5.8部から9.0部に変更した以外は、実施例1と同様にしてシリコーン樹脂を得、この樹脂組成物を用いて実施例1と同様にフィルムを作製した。

上記各実施例、比較例で得たフィルムの潤滑性、親水性および潤滑性能の持続性の評価を行なった。

潤滑性は試料フィルムを5mm幅に裁断し、滑動試験機により、動摩擦係数を求めた。

親水性は試料フィルム表面の水に対する接触角を液滴法により求めた。潤滑性能の持続性は、上記潤滑性を試料フィルム面を1000回滑動後測定した。

|      | 動摩擦係数 | 接触角(度) | 潤滑持続性 |
|------|-------|--------|-------|
| 実施例1 | 0.32  | 96     | 0.38  |
| 実施例2 | 0.30  | 99     | 0.33  |
| 実施例3 | 0.26  | 102    | 0.27  |
| 実施例4 | 0.30  | 100    | 0.35  |
| 比較例1 | 0.36  | 105    | 0.52  |
| 比較例2 | 0.26  | 104    | 塗膜が剥離 |

## 〔発明の効果〕

以上説明したように、シロキサンセグメントを主成分とし、極性基および／または反応性基とウレタンおよび／またはウレア結合を併せ持つシリコーン樹脂をコーティングあるいは樹脂塗膜の添加剤として用いることによりその表面の潤滑性、親水性がよくなり、しかもその性能の持続性が格段に優れたものになることが明らかである。

出願人 日立マクセル株式会社

代表者 永 井 厚